

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

**0 077 509
A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 82109360.6

(51) Int. Cl.³: B 01 D 13/04

(22) Anmeldetag: 09.10.82

(30) Priorität: 21.10.81 DE 3141672

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
27.04.83 Patentblatt 83/17

(84) Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB IT LI NL

(71) Anmelder: BAYER AG
Zentralbereich Patente, Marken und Lizenzen
D-5090 Leverkusen 1, Bayerwerk(DE)

(72) Erfinder: Ritter, Helmut, Dr.
Bodelschwinghstrasse 16
D-4150 Krefeld(DE)

(72) Erfinder: Lahrs, Jürgen, Dr.
Volberger Weg 11
D-5000 Köln 91(DE)

(72) Erfinder: Hildebrand, Karlheinz, Dr.
Bodelschwinghstrasse 12
D-4150 Krefeld(DE)

(72) Erfinder: Nielinger, Werner, Dr.
Bärenstrasse 21
D-4150 Krefeld(DE)

(54) Semipermeable Membranen.

(57) Semipermeable Membranen aus einer mikroporösen Trägerschicht und einer asymmetrischen Membranschicht, die 60 - 90 Gew.-% eines fein zerteilten, anorganischen Pigments enthält, wodurch die Membranen ein verbessertes Schrumpfverhalten beim Trocknen zeigen.

0 077 509 A1

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

5090 Leverkusen, Bayerwerk

Zentralbereich

Patente, Marken und Lizenzen Str/AB/bo/c

Semipermeable Membranen

Die Erfindung betrifft neue semipermeable Membranen und ihre Verwendung bei Umkehrosmose und Ultrafiltration.

Umkehrosmose und Ultrafiltration sind Verfahren zur Stofftrennung. Die Stofftrennung erfolgt bei diesen
5 Trennprozessen in der Weise, daß die zu trennende Lösung unter Druck über die Oberfläche einer semipermeablen Membran geleitet wird, wobei das Lösungsmittel und eventuell ein Teil der gelösten Stoffe durch
10 der Lösung an der Oberfläche der Membran zurückgehalten und in der Lösung angereichert werden.

Die Trennung gelöster Substanzen vom Lösungsmittel durch Druckfiltration, z.B. die Abtrennung von Salzen aus Meer- oder Brackwasser zur Gewinnung von Süß-
15 wasser oder die Abtrennung bestimmter Inhaltsstoffe aus Prozeßwässern und Produktionsabläufen oder die Entfernung unerwünschter Stoffe aus Abwässern, ist ein Verfahren, das zunehmend an Bedeutung gewinnt.

Eine technische Bedeutung haben bisher hauptsächlich
20 Membranen aus Celluloseestern insbesondere Cellulose-

acetat, bzw. aus Polyamiden und Polysulfonen erlangt. Celluloseacetatmembranen finden wegen ihrer guten Durchflußleistung und ihres hohen Trennvermögens technische Anwendung, obwohl sie eine Reihe nachteiliger Eigenschaften ausweisen, die ihre allgemeine Verwendbarkeit einschränken. Es sind dies einmal mangelnde Chemikalienbeständigkeit, insbesondere auch die Hydrolyseempfindlichkeit bei hohem oder niedrigem pH-Wert sowie die Anfälligkeit gegenüber einem Abbau durch Mikroorganismen. Dies führt im Laufe der Zeit zu einer Verschlechterung der Membraneigenschaften. Außerdem verdichten und schrumpfen diese Membranen beim Trocknen.

Asymmetrische Membranen werden vorzugsweise nach einem von Loeb und Sourirajan (Adv. Chem. Ser. 117 (1963)) entwickelten, als Phaseninversion bezeichneten Verfahren hergestellt. Dabei wird im allgemeinen ein Polymer in einem geeigneten organischen Lösungsmittel gelöst und zu einem Film gegossen, der in einem Nicht-Lösungsmittel gefällt wird.

Dabei wurde bereits versucht, das Schrumpfen beim Trocknen der Celluloseacetatmembranen durch Zugabe von hydrophobierten Kieselsäuren in die Gießlösung zu verbessern (DOS 2 816 085). Nachteilig dabei ist jedoch der starke Viskositätsanstieg der Gießlösung, wodurch die Membranherstellung erschwert wird. Weiterhin zeigen diese Membranen auch keine verbesserte Durchflußraten und keine erhöhte Druckbelastbarkeit.

Es wurden auch Membranen aus verschiedenen aromatischen

- Polyamiden hergestellt (DAS 1 949 847) und auf ihre Umkehrosmoseeigenschaften untersucht (T. Matsuura u.a., J. Appl. Polym. Sci. 18 (1974) Nr. 12. S. 3671). Obwohl diese auf Isophthalsäure/Phenylendiamin basierenden
- 5 Polyamidmembranen eine technische Bedeutung erlangen konnten, besteht nach wie vor für bestimmte Einsatzzwecke die Notwendigkeit, Membranen mit noch besseren Trenneigenschaften bereitzustellen. So wird in erster Linie eine noch höhere Wasserdurchflußrate bei möglichst gleicher
- 10 Selektivität gefordert.

Von besonderem Interesse sind auch temperaturbeständige Membranen, die beispielsweise für die Sterilfiltration oder zur Reinigung heißer Prozeßgewässer eingesetzt werden können.

- 15 Mit den erfindungsgemäßen Membranen gelingt es, asymmetrische Membranen bereitzustellen, die sich besonders durch hohe Durchflußraten bei guter Trennleistung auszeichnen, einer hohen Druckbelastung im Dauerbetrieb widerstehen und beim Trocknen nicht
- 20 schrumpfen. Daneben gelingt es auch temperaturbeständige Membranen bereitzustellen, die ihre guten Eigenschaften auch nach mehrtägigem Behandeln mit kochendem Wasser beibehalten.

- Gegenstand der Erfindung sind semipermeable Membranen,
- 25 die aus einer mikroporösen Trägerschicht und einer selektiven asymmetrischen Membranschicht aus einem filmbildenden thermoplastischen Polymeren, vorzugsweise mit einem Erweichungspunkt von mindestens 150°C, bestehen und da-

durch gekennzeichnet sind, daß die asymmetrische Membranschicht 60-90 Gew.-%, eines fein zerteilten anorganischen Pigmentes und/oder Füllstoffes enthält, dessen spezifische Oberfläche im Bereich von 5-50 m²/g liegt.

- 5 Als feinteilige Füllstoffe oder Pigmente eignen sich vorzugsweise solche mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 0,05-0,5 µm, vorzugsweise 0,2-0,4 µm, wobei die Teilchendurchmesser mit Hilfe elektronenmikroskopischen Auszählmethoden bestimmt werden. Beispiels-
- 10 haft können TiO₂, Ruß, Eisenoxid, Aluminiumoxid, Bariumsulfat, Zinkoxid oder Zinksulfid verwendet werden.

- Besonders bevorzugt wird TiO₂ eingesetzt, das gegebenenfalls mit einem Dispergiermittel wie Trimethylolpropan vor seiner Verwendung behandelt worden ist,
- 15 oder TiO₂ mit mindestens einem weiteren genannten Füllstoff oder Pigment, das bis zu 50 Gew.-% zugemischt werden kann.

- Als thermoplastische Polymere zur Herstellung der erfindungsgemäßen Membranen eignen sich besonders filmbildende thermoplastische Polyamide oder Polyimide.
- 20

- Beispielsweise können aromatische Polyamide aus Phenylen-diamin und Isophthalsäure oder Polyamide mit Disulfonimidstrukturen wie sie in der DOS 2 642 979 beschrieben sind, eingesetzt werden. Ferner können als filmbildende Polymere
- 25 Polymere aus aromatischen Heterocyclen (DOS 2 554 922);

Copolymere aus Acrylnitril und Acrylsäure, Methacrylsäure, Vinylsulfonat, Allylsulfonat oder Disulfimidgruppen enthaltenden Comonomeren (EPO 000 4287); Polysulfone (EPO 008 895); cyclische Polyharnstoffe
5 wie Polyhydantoine oder Polyparabansäuren verwendet werden.

Besonders geeignet sind Polyamide aus Hexamethylendiamin und einer aromatischen Dicarbonsäure, wie z.B. Terephthalsäure und/oder Isophthalsäure.

10 Als Polymere für die Herstellung erfindungsgemäßer temperaturbeständigen Membranen eignen sich besonders aromatische Polyamide, aromatische Polyamidimide, Polyimide, Polyhydantoine und Polyparabansäure, die gemäß den DOS 1 494 443, 1 570 552, 1 720 744, 2 003
15 398 und 1 770 146 erhalten werden.

Als Polyimide eignen sich vorzugsweise solche aus Trimellithsäure oder Pyromellithsäure und einen aromatischen Diamin oder Diisocyanat.

20 Während die semipermeablen Membranen aus diesen Thermoplasten üblicher Weise bereits bei geringfügigem Antrocknen irreversibel schrumpfen, zeigen die erfindungsgemäß mit anorganischen Füllstoffen angereicherten Membranen dabei keine Beeinträchtigung ihrer Eigenschaften.

25 Die erfindungsgemäßen Membranen bestehen aus einem stabilen Trägermaterial als Unterlage und einer dünnen Polymerschicht als selektive, asymmetrische Membran-

schicht.

- Sie werden hergestellt, indem man eine Lösung des Polymeren in einem Lösungsmittel, vorzugsweise Dimethylformamid oder N-Methylpyrrolidon, bei Raumtemperaturen herstellt und darin den anorganischen Füllstoff oder das Pigment durch rasches Rühren dispergiert. Die Konzentration der Polymerlösung beträgt vorzugsweise 10 - 30 Gew.-%. Zusätzlich können noch etwa 1 - 10 Gew.-% CaCl_2 oder LiCl enthalten sein.
- 5
- 10 Die Beschichtung des Trägers erfolgt nach bekannten Verfahren durch Aufgießen der Dispersion auf das Vlies, wonach mit einem Rakelmesser Schichtdicken von 50 - 400 μm , vorzugsweise 80 - 150 μm eingestellt werden.
- 15 Als bekannte Trägermaterialien eignen sich besonders Vlies oder Papiere aus Polyethylen, Polypropylen, Polyester oder Polyamid.

- Nach Verdampfen von ca. 1 - 30 Gew.-% des Lösungsmittels bei Temperaturen zwischen 40 und 100°C wird die noch feuchte Membran in Wasser gefällt und anschließend in üblicher Weise, z.B. im Glycerinbad, konserviert und getrocknet. Die Membranen können in üblicher Weise durch Wahl der Abdampftrate in der Trennwirkung beeinflusst werden.
- 20

- Die erfindungsgemäßen asymmetrische Membranen, die sich gegenüber den bisher bekannten Membranen durch höhere Druckbelastbarkeit bei erhöhter Permeabilität, hoher Selektivität und verbesserten Schrumpfverhalten beim
- 5 Trocknen auszeichnen, können besonders für die Aufarbeitung von Farbstofflösungen oder im Ultrafiltrationsbereich zur Abtrennung oder Aufkonzentrierung von höhermolekularen Stoffen (wie z.B. Latices oder Proteine), verwendet werden.
 - 10 Mit den erfindungsgemäßen temperaturbeständigen Membranen lassen sich auch heiße, wässrige Lösungen aufarbeiten.

Beispiel 1

Zusammensetzung der Gießlösung:

- 8,0 g eines Polyamids aus Hexamethyldiamin und Iso-
 phthalsäure mit einem $\eta_{rel} = 2,65$, gemessen
 5 in m-Kresol bei 25°C an einer 1 %igen Lösung
 44 g Dimethylformamid
 46,0 g TiO_2 -Pigment.

- Die Gießlösung wurde auf ein Trägervlies aus Polyethylen
 mit einer Dicke von 100 μm aufgebracht. Nach etwa
 10 2-minütiger Antrocknung bei verschiedenen Temperaturen
 wurde der Film im Wasserbad gefällt, danach in ein
 30 %iges Glycerinbad getaucht und abschließend bei 50°C
 getrocknet. Die Membranprüfung wurde mittels einer Rühr-
 Druckzelle (Fa. Berghof) bei einem Druck von 50 bar durch-
 15 geführt. In Tabelle 1 sind die Testergebnisse zusammen-
 gefaßt:

Tabelle 1: Membrantest (getrocknete Membranen)

20	Abdampftemperatur °C	Kongorot (0,5 %) $lm^{-2}d^{-1}$	Rückhaltevermögen (%)
	45	1700	90
	50	1500	95
	60	1400	100

Vergleichsversuch 1

Zusammensetzung der Gießlösung:

- 150 g Polyamid (analog Beispiel 1)
- 50 g CaCl_2
- 5 800 g Dimethylformamid

Die Membranen wurden entsprechend Beispiel 1 hergestellt. Auf die abschließende Trocknung mußte jedoch verzichtet werden, da die Membranen dabei irreversibel zusammenschrumpfen und undurchlässig werden. Ebenso müßte bei
10 der Herstellung eine dickere Schicht (400 μm) auf das Papier aufgetragen werden, da die Polymerlösung zum großen Teil in das Trägerpapier eindringt. In Tabelle 2 sind die Vergleichstests dargestellt.

Tabelle 2: Vergleichstest A: feuchte Membran

15

B: getrocknete Membran

Abdampftemperatur		Kongorot	Rückhaltevermögen
°C		$\text{lm}^{-2}\text{d}^{-1}$	(%)
20	(A) 60	1500	30
	90	1200	80
	100	600	90
	(B) 80	-	-

Wie aus Tabelle 2 hervorgeht, kann eine feuchte gelagerte Membran schlechter Qualität ohne TiO_2 erhalten werden, die jedoch bereits bei geringem Antrocknen völlig un-
25 brauchbar wird.

Beispiel 2

Es wurde ein aromatisches Co-Polyamid aus 3-(p-Amino-phenyl)-7-amino-2,4-(1H, 3H)-chinazolidion, 3,3'-Diaminodiphenyl-disulfimid und Isophthalsäure hergestellt

5 (vgl. DOS 2 642 979) und zu folgender Gießlösung verarbeitet:

10 g Copolyamid
 4 g CaCl_2
 55 g Dimethylformamid
 10 31 g TiO_2 -Pigment

Die Membran wurde analog Beispiel 1 hergestellt und untersucht.

Tabelle 3:

15	Abdampftemperatur	Wasser	Kongorot (0,5 %)	Rückhaltevermögen
	°C	$\text{lm}^{-2}\text{d}^{-1}$	$\text{lm}^{-2}\text{d}^{-1}$	(%)
	50	40 000	2500	80
	80	15 000	1700	100

20 Die entsprechend feuchte Membran ohne TiO_2 -Anteil zeigt bei ähnlicher Selektivität eine niedrigere Durchflußrate von $2000 \text{ lm}^{-2}\text{d}^{-1}$ (Wasser und $1500 \text{ lm}^2\text{d}$ (Kongorot)).

Beispiel 3

Es wurde ein aromatisches Polyamidimid aus 3-(p-Amino-phenyl)-7-amino-2,4-(1H,3H)-chinazolindion und Iso-phthalsäure hergestellt und zu folgender Gießlösung

5 verarbeitet:

15 g Polyamidimid

4 g CaCl_2

80 g Dimethylformamid

85 g TiO_2

10 Die Herstellung der Membran erfolgte entsprechend Beispiel 1 mit einer Dicke von 100 μm . Vor dem Test wurden die Membranen jeweils an der Luft getrocknet.

Die so erhaltenen Membranen konnten mehrere Tage mit kochendem Wasser behandelt werden, ohne daß ihre

15 guten Eigenschaften verlorgen gingen.

Die unter identischen Bedingungen hergestellten Membranen ohne TiO_2 zeigten eine niedrigere Durchflußrate bei verschlechterter Selektivität.

In Tabelle 4 sind die entsprechenden Werte gegen-
20 übergestellt.

Tabelle 4:

	Abdampf- temperatur °C	Wasser $\text{lm}^{-2}\text{d}^{-1}$	Kongorot (0,5 %) $\text{lm}^{-2}\text{d}^{-1}$	Rückhaltevermögen (%)
	50 (mit TiO_2)	40 000	1800	100
5	nach T-Behandlung (6h, 100°C)	38 000	1800	100
	50	20 000	1400	60

Beispiel 4

Aus dem aromatischen Polyamid aus m-Phenylendiamin und
 10 Isophthalsäuredichlorid wurden ebenfalls temperatur-
 stabile Membranen hergestellt.

Die Herstellung der Gießlösung und der Membran erfolgte
 in Analogie zu Beispiel 3.

In Tabelle 5 sind die entsprechenden Ergebnisse zu-
 15 samengefaßt.

Tabelle 5:

Abdampftempertur	Wasser	Kongorot (0,5 %)	Rückhaltevermögen
°C	$\text{lm}^{-2}\text{d}^{-1}$	$\text{lm}^{-2}\text{d}^{-1}$	(%)
50 (mit TiO_2)	50 000	1700	100
nach T-Be- handlung (6h, 100 °C)	50 000	1700	100
50 (ohne TiO_2)	40 000	1500	60

Patentansprüche

1. Semipermeable Membranen, die aus einer mikroporösen Trägerschicht und einer selektiven, semipermeablen Membranschicht aus einem filmbildenden thermoplastischen Polymeren bestehen und beim Trocknen nicht
5 irreversibel schrumpfen, dadurch gekennzeichnet, daß die selektive Membranschicht 60 - 90 Gew.-% eines fein verteilten, anorganischen Pigments und/oder Füllstoffs enthält, dessen spezifische Oberfläche im Bereich von 5 - 50 m²/g liegt.
10
2. Semipermeable Membranen, dadurch gekennzeichnet, daß der mittlere Teilchendurchmesser der Füllstoffe oder Pigmente im Bereich von 0,05 - 0,5 µm liegt.
- 15 3. Semipermeable Membranen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Füllstoffe oder Pigmente TiO₂, Ruß, Eisenoxid, Aluminiumoxid, Bariumsulfat, Zinkoxid oder Zinksulfid verwendet werden.
- 20 4. Semipermeable Membranen nach Ansprüchen 1 - 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Pigment TiO₂ verwendet wird, das mit Trimethylolpropan behandelt oder mit einem weiteren Pigment oder Füllstoff abgemischt ist.
- 25 5. Semipermeable Membranen nach den Ansprüchen 1 - 4, dadurch gekennzeichnet, daß die selektive Membranschicht aus einem aromatischen Polyamid, Polyimid,

- 5 Polyamidimid, (Co)Polymeren aus aromatischen Heterocyclen, cyclischen Polyharnstoffen und/oder Copolymeren aus Acrylnitril und Acrylsäure, Methacrylsäure, Vinylsulfonat, Allylsulfonat oder Disulfimidgruppen enthaltenden Comonomeren, Polysulfonen, cyclischen Polyharnstoffen hergestellt worden ist.
- 10 6. Semipermeable Membranen nach Ansprüchen 1 - 5, dadurch gekennzeichnet, daß die filmbildenden thermoplastischen Polymeren einen Erweichungspunkt von mindestens 150°C haben.
7. Semipermeable Membranen nach Ansprüchen 1 - 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Trägerschicht aus einem Vlies oder Papier aus Polyethylen, Polypropylen, Polyester oder Polyamid besteht.
- 15 8. Verwendung der Membranen nach Ansprüchen 1 - 7 zur Reinigung heißer, wäßriger Lösungen durch Umkehrosmose oder Ultrafiltration.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0077509

EP 82 10 9360.6

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
A	<u>DE - A - 2 129 014</u> (WESTINGHOUSE ELECTRIC CORP.) * Ansprüche 1, 3 ; Seite 2, Absätze 2, 3 ; Seite 3, Absatz 6 * --	1,2	B 01 D 13/04
A	<u>DE - A - 2 140 310</u> (DESARES STIFTUNG FÜR FÖRDERUNG DER FORSCHUNG ZUR ENTSALZUNG DES WASSERS) * Seiten 3 bis 5 * --	1-3, 5,7	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.)
A	<u>DE - A - 2 362 036</u> (AMERACE) * Seite 7 ; Seite 8 , Absatz 2 * --	1	B 01 D 13/04
A	<u>US - A - 3 567 666</u> (C. BERGER) * Ansprüche 1, 2, 8, 9 ; Spalte 3, Zeile 32 ; Spalte 5, Zeilen 69 bis 72 * --	1,3, 5-8	C 08 J 5/22
A	<u>US - A - 4 237 083</u> (J. YOUNG et al.) * Ansprüche 1, 4, 8 * --	1,2,5	KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
A	<u>AU - B - 224 035</u> (DIAMOND ALKALI CO.) * Anspruch 1 ; Seite 6 * ----	1,3, 5,6	X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
X	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.		
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
Berlin		30-12-1982	KÜHN